



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

(12) **Gebrauchsmusterschrift**
(10) **DE 299 16 126 U 1**

(51) Int. Cl.⁷:
C 02 F 1/46



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

(21) Aktenzeichen: 299 16 126.9
(22) Anmeldetag: 16. 9. 1999
(47) Eintragungstag: 13. 1. 2000
(43) Bekanntmachung im Patentblatt: 17. 2. 2000

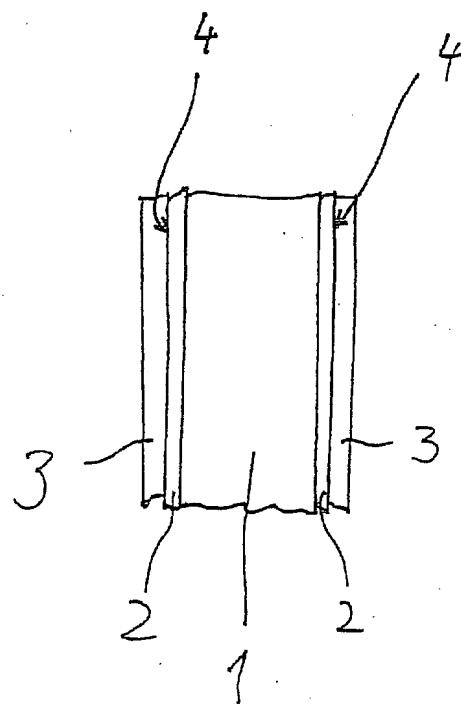
(66) Innere Priorität:
198 42 396. 9 16. 09. 1998

(73) Inhaber:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
METAKEM Gesellschaft für Schichtchemie der Metalle GmbH, 61250 Usingen, DE

(74) Vertreter:
Einsel, M., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 38102 Braunschweig

(54) Anordnung zur anodischen Oxidation von wässrigen Lösungen sowie Elektrode dafür

(57) Anordnung zur anodischen Oxidation von wässrigen Lösungen, insbesondere zur Wasseraufbereitung, Abwasserbehandlung und Bäderaufbereitung, mit einer Elektrode, an die eine Spannung gelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode eine Schicht (3) aus Diamant auf einem Grundkörper (1, 2) aufweist und daß die Spannung an der Elektrode während des Betriebs ständig unterhalb des Potentialbereichs liegt, bei dem eine größere Sauerstoffentwicklung an der Elektrode erfolgt.



Anordnung zur anodischen Oxidation von wässrigen Lösungen sowie Elektrode dafür

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur anodischen Oxidation von wässrigen
5 Lösungen sowie eine Elektrode dafür.

Geeignete Elektroden werden für sehr unterschiedliche elektrochemische Ver-
fahren benötigt. Abhängig von verschiedenen Randbedingungen sind die Elek-
troden teilweise hohen Ansprüchen ausgesetzt. So gibt es Elektrolyte, die be-
10 sonders aggressiv sind oder die komplexierende Zusätze enthalten, sowie elek-
trochemische Verfahren, die nur bei bestimmten Überspannungen für Sauerstoff
und Chlor ablaufen, bestimmte Temperaturen erfordern, hohe Stromdichten aus
wirtschaftlichen Gründen und andere Anforderungen. Es werden auch elektro-
chemische Verfahren vorgeschlagen, die nicht in die Praxis umgesetzt werden
15 können, da geeignete Elektroden fehlen.

Ein häufiger Anwendungsfall ist die Aufbereitung von Wasser. Wasser muß
desinfiziert werden und auch eine Reinigung oder Behandlung von Abwasser ist
erforderlich, beispielsweise die Behandlung organischer Reste aus der
20 chemischen, pharmazeutischen oder kosmetischen Industrie. Für solche
Zwecke der elektrochemischen Reinigung werden bisher Platin- oder
Mischoxidelektroden eingesetzt. An diesen werden unterstützende
Redoxsysteme erzeugt, beispielsweise Chlor oder Ozon, die dann wiederum die
Keime oder Schadstoffe angreifen und zerstören. In den entstehenden Anlagen
25 sind in der Regel die Elektroden ein Schwachpunkt. Ihre Lebensdauer ist relativ
gering oder aber auch die Menge der an den Elektroden gebildeten
Oxidationsmittel ist im Vergleich zu der aufgewendeten elektrischen Leistung
sehr gering. Solche Verfahren sind daher häufig unwirtschaftlich.

30 Bekannt sind Elektroden aus den selbstpassivierenden Metallen Titan, Niob,
Tantal und Wolfram, die zum Einsatz als Anode mit einer Aktivschicht ganz oder
teilweise überzogen sind.

Ohne die Aktivschicht sperrt die Elektrode bis auf einen Reststrom und bis zur Durchbruchsspannung den Stromdurchgang. Die Aktivschicht besteht aus einer unter Elektrolysebedingungen beständigen und sich nur sehr langsam verbrauchenden Schicht, entweder auch einer metallischen Schicht, vorwiegend

5 aus Platin und Platinmetallen oder einer oxidischen Schicht, die meist ebenfalls Metalloxide der Platingruppe enthält. Aus Leitfähigkeitsgründen wird der Kern der Elektroden häufig mit einer Seele aus Kupfer oder Aluminium ausgerüstet. Die tatsächlich mit dem Elektrolyten in Kontakt tretende äußere Hülle besteht dann aus einem sich selbst passivierenden Metall, vorwiegend aus Titan.

10 Problematisch ist, daß diese Metalle z. B. in fluoridischen aber auch unter bestimmten Bedingungen in sauren oder alkalischen Medien angegriffen werden. Ebenso bekannt sind Kohlenstoff- bzw. Graphitelektroden.

In der EP 0 730 043 A1 und der EP 0 714 997 B1 wird vorgeschlagen,

15 Elektroden mit Diamantschichten auszurüsten. Dadurch soll die unzureichende Stabilität anderer Elektrodenmaterialien überwunden werden und eine gute, auch elektrochemisch stabile Anbindung an das elektrisch leitende Trägermaterial erreicht werden. Andere Verfahren zur Herstellung von diamantbeschichteten Elektroden auf Silizium werden von G. M. Swain, in: Adv. Mater. 6

20 (1994) 388 vorgeschlagen. Es geht dabei um die Herstellung sehr kleiner Flächen von maximal 1 cm². Die entsprechenden Elektroden sollen für die elektrochemische Oxidation von photochemischen Bädern besonders geeignet sein.

25 In der Praxis ist die Verwendung von derartigen Elektroden insbesondere für die Wasseraufbereitung jedoch bisher daran gescheitert, daß diese Flächen zu klein sind. Außerdem wird beispielsweise in der EP 0 730 043 A1 auch schon darauf hingewiesen, daß zusätzliche, spezielle unter Vakuumbedingungen erzeugte Zwischenschichten erforderlich sind und auch dann die Herstellung

30 sehr schwierig sei.

Für den Einsatz dieser Elektroden in Anordnung zur Oxidation von wäßrigen Lösungen, insbesondere zur Wasseraufbereitung, Abwasserbehandlung und Bäderaufbereitung kommen derartige Elektroden anodischen daher nicht in Betracht.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgegenüber, eine Anordnung zur anodischen Oxidation vorzuschlagen, die insbesondere für die Wasseraufbereitung, die Abwasserbehandlung und die Bäderaufbereitung auch im wirtschaftlichen Maßstab einsetzbar ist sowie ferner eine Elektrode hierfür.

10

Diese Aufgabe wird durch eine Anordnung zur anodischen Oxidation von wäßrigen Lösungen, insbesondere zur Aufbereitung, Abwasserbehandlung und Bäderaufbereitung, mit einer Elektrode, an die eine Spannung gelegt wird, dadurch gelöst, daß die Elektrode eine Schicht aus Diamant auf einem

15

Grundkörper aufweist und daß die Spannung an der Elektrode während des Betriebs ständig unterhalb des Potentialbereichs liegt, bei dem eine größere Sauerstoffentwicklung an der Elektrode erfolgt.

20

Eine erfindungsgemäße Elektrode für eine derartige Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß sie eine großflächige Schicht aus dotiertem Diamant auf einem Grundkörper aufweist.

25

Überraschenderweise ist es doch möglich, derartige Anordnungen mit Elektroden wirtschaftlich zu betreiben, die eine Diamantschicht aufweisen. Diese Diamantschichten lösen nämlich eine Reihe von Problemen, die mit den bisher zur Verfügung stehenden Elektroden nicht oder nur unbefriedigend gelöst werden konnten. Diamant ist ein Isolator und kann erst seit wenigen Jahren in Schichtform hergestellt werden.

30

Bei einer näheren Betrachtung des Verhaltens der Elektroden mit Diamantschichten stellte sich nämlich heraus, daß diese ein unerwartetes Verhalten zeigen, das von beispielsweise Mischoxidelektroden nicht bekannt ist.

Nach der Herstellung zeigen die Elektroden mit der Diamantbeschichtung eine hydrophobe, die sich nach einer elektrochemischen Polarisation im positiven Potentialbereich mit beispielsweise einer Ah in eine hydrophile Oberfläche umwandelt. Von H. B. Martin, A. Argutia, U. Landau, A. B. Anderson,
5 J. C. Angus, in: J. Elektrochem. Sok. 143 (1996) L. 133 ist dieses beschrieben worden und auch schon überlegt worden, daß sich derartige Elektroden mit einer Diamantschicht nach einer Polarisation, also einer oxidativen Vorbehandlung, über sehr lange Zeit stabil und elektrochemisch unverändert verhalten sollten. Der Fachmann geht daher davon aus, daß er diese Elektroden zunächst
10 vorpolarisiert, um diesen wünschenswerten stabilisierten Zustand zu erreichen.

Experimentelle Untersuchen zeigen, daß auch tatsächlich die theoretisch überlegten Effekte eintreten. Die Elektrode arbeitet stabil, allerdings nur noch mit sehr geringer Intensität und ebenso geringer Effektivität, die geringer war als vor
15 dieser Vorpolarisation.

Erfindungsgemäß wird daher eine Anordnung vorgeschlagen, bei der Elektroden eingesetzt werden, die eine Schicht aus Diamant tragen, die aber entgegen allen Empfehlungen nicht vorpolarisiert ist und stets bei einer Spannung betrieben wird, die eine solche Vorpolarisierung verhindert. Die Spannung wird also
20 stets in dem Potentialbereich unterhalb derjenigen Spannung betrieben, bei der sich Sauerstoff entwickeln kann. Um gleichwohl möglichst hohe Effektivitätsgrade zu erhalten, sollte die Spannung zugleich auch möglichst dicht unterhalb dieses Potentialbereichs liegen.

Bei den näheren Untersuchungen des entdeckten Effekts stellte sich heraus, daß sich die Effektivität der Elektrode steigern läßt, wenn man sie vor der eigentlichen Inbetriebnahme gezielt mit einer Ladung von circa 0,1 C/cm² Elektrodenoberfläche beaufschlagt.
25

Die Effektivität steigt bis ungefähr bis zu dieser Ladung an, um bei weiterer Ladungszufuhr deutlich wieder abzunehmen und schließlich unter den ursprünglichen Wert wie vorbeschrieben abzufallen.

5 Besonders bevorzugt ist es daher, eine entsprechend vorbehandelte Elektrode in der Anordnung einzusetzen.

Für die Durchführung des Verfahrens ist es natürlich essentiell, daß eine entsprechende Elektrode mit einer Schicht aus Diamant zur Verfügung gestellt 10 werden kann.

Eine solche Elektrode zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß sie eine großflächige Schicht aus dotiertem Diamant auf einem Grundkörper ausweist.

15 Eine Problemstellung dabei ist unter anderem auch, daß eine Anbindung einer Diamantschicht an Metalle, insbesondere an für Elektroden brauchbare, selbst-passivierende Metalle bisher für nicht möglich gehalten wurde.

Wie sich jedoch herausstellte, ist es entgegen den Erwartungen mit dem Gas-
20 phasenabscheideverfahren (CVD) möglich, komplexgeformte, dreidimensionale und genügend große Gegenstände, die als Elektrode eingesetzt werden können, mit einer durchgehenden Diamantschicht zu überziehen. Diese Diamantschicht ist polykristallin. Die homogene Beschichtung von Flächen bis zu einigen 1000 cm² Größe ist möglich, dies sind technisch relevante, einsetzbare Größen-
25 ordnungen.

Dotierte, insbesondere hochdotierte Diamantschichten besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und bilden je nach Dotierungsgrad bei anodischer Polarisation große Überspannungen bei Reaktionen, in denen ein Phasenübergang von 30 flüssiger Phase zur gasförmiger Phase stattfindet.

Darüber hinaus besitzen diese Diamantschichten – auch in ihrer dotierten oder hochdotierten Form – eine große Stabilität gegenüber chemischen Angriffen, wodurch das Material für elektrochemische Prozesse in flüssigen Elektrolyten entgegen den früheren Vorurteilen sehr gut geeignet ist. Dies gilt sowohl für
5 wäßrige als auch für wasserfreie Elektrolyte.

Mit dem Gasphasenabscheideverfahren (CVD) insbesondere bei der Niederdrucksynthese ist die Herstellung von Elektroden mit interessanten Eigenschaften wie beispielsweise einer chemischen Inertheit bis 600° C und extrem
10 hohen mechanischen Verschleißbeständigkeiten erzielbar.

Diamantschichten haben allerdings üblicherweise das Problem, daß es bei ihrer Abscheidung schwierig ist, eine gut haftende und porenfreie und elektrisch gut leitende Diamantschicht zu schaffen.

15 Die Haftung kann jedoch erfindungsgemäß insbesondere durch die prozeßgesteuerte Bildung einer Metallkarbidschicht am Interface, also zwischen dem Grundkörper und der Schicht aus Diamant, deutlich verbessert werden, so daß sich eine gute mechanische Stabilität ergibt.

20 Hier ist es von besonderem Vorteil, wenn als Grundkörper für die Beschichtung mit der Diamantschicht ein sich selbst passivierendes Metall eingesetzt wird. Theoretisch könnte, eine dichte Diamantschicht vorausgesetzt, als Grundwerkstoff jedes leitende Material verwendet werden. Da Beschichtungen jedoch Poren, Risse und dgl. aufweisen können, werden für unlösliche, beschichtete
25 Elektroden stets sich selbst passivierende Metalle eingesetzt. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn dieses selbstpassivierende Metall Titan, Niob oder Tantal oder eine Legierung mit mindestens einem dieser Metalle ist.

30 Möglich ist auch der Einsatz von Zirkon oder Wolfram und Legierungen aus diesen Materialien oder auch anderen selbstpassivierenden Metallen; aus Kostengründen ist jedoch Titan die erste Wahl.

Bevorzugt wird auch bei diesen Elektroden der Kern von einer Kupfer- oder Aluminiumseele gebildet, die sich durch besonders hohe Leitfähigkeit und relativ geringe Kosten auszeichnet. Dieser Kern ist mit einer dichten Hülle aus dem selbst passivierenden Metall, vorzugsweise also Titan überzogen.

- 5 Auf dieser Hülle befindet sich dann erfindungsgemäß die elektrisch leitfähige dotierte Diamantschicht. Es entsteht insgesamt eine Art Verbundmaterialelektrode.

Diese ist elektrisch aktiv, chemisch inert, vergleichsweise günstig herzustellen
10 und vielseitig anwendbar.

Bevorzugt besitzt die erfindungsgemäße Elektrode eine sogenannte Streckmetallform.

- 15 Dadurch kommen vorteilhafte Eigenschaften zur Geltung, wie guter Elektrolytaustausch, kostensparende Verwendung teurer Grundmetalle, sowie eine weitgehend homogene Stromabgabe durch homogen verteilte bevorzugte Stellen für die Anodenreaktion wie Spitzen und Kanten. Darüber hinaus ist eine solche Form besonders zuverlässig beschichtbar.
- 20 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Elektroden zeichnet sich dadurch aus, daß eine Beschichtung mit dem sogenannten chemischen Gasphasenabscheideverfahren (Chemical Vapor Deposition, CVD) vorgenommen wird.

Um die Dotierung zu erreichen, wird der Gasphase bevorzugt Trimethylborat
25 zugesetzt, und zwar bevorzugt so, daß das Verhältnis von Trimethylborat zu Methan 1:1 nicht überschreitet.

Je nach Verwendung (große oder kleine Überspannung in den elektrochemischen Prozessen, die mit der Elektrode vorgenommen werden sollen) wird der
30 Borgehalt über den Boratanteil in der Gasphase eingestellt.

Das Verfahren läuft beispielsweise wie folgt ab: Die metallischen Grundkörper werden durch ein Sand- oder Kugelstrahlen oberflächlich aufgerauht. Diese Aufrauung dient der Erzielung einer guten Haftung der aufzubringenden Diamantschicht. Es erfolgt eine Vorbekeimung der Elektroden bzw. Anoden in 5 einer Suspension von Nanodiamant- und 0,25 µm-Diamantpulver in Ethanol. Anschließend erfolgt eine Reinigung in Ethanol.

Die Grundkörpermetalle werden dann oberflächlich karbiert, indem sie in diskreten Schritten auf die Prozeßtemperatur unter Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff aufgeheizt werden. 10

Für den Beschichtungsprozeß mit dem Gasphasenabscheideverfahren (chemical vapor deposition, CVD) werden die Heiz- oder Glühdrähte, üblicherweise als Filamente bezeichnet, auf eine Temperatur von 2.000 °C bis 2.400 °C 15 aufgeheizt.

Dadurch wird eine hohe Aktivierung der Gasphase für den Beschichtungsprozeß erzielt. Substratseitig wird jedoch dafür gesorgt, daß je nach Material Temperaturen von 600 °C bis 950 °C nicht überschritten werden. 20

Dies kann durch Anpassung der Filamentdurchmesser, der Filamentabstände und des Filament-Substrat-Abstandes geschehen.

Die Gasphase besteht bevorzugt aus 95 % bis 99,9 %, insbesondere aus 99 % 25 Wasserstoff (H_2) und 0,1 % bis 5 %, insbesondere aus 0,5 % bis 1 % Methan (CH_4) sowie aus Trimethylborat mit einem Anteil von etwa 1 ppm bis 1 %. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf Volumenanteile. Es wird dabei, wie erwähnt, soviel Trimethylborat zugesetzt, daß das Verhältnis zu dem enthaltenen Methan 1:1 nicht überschreitet. Aus dem Methan sowie den Methylgruppen des 30 Trimethylborats werden die Kohlenstoffatome für den Aufbau der Diamantschicht bezogen.

Für den Aufbau der Diamantschicht gibt es einen optimalen Anteil des Methans in der Gasphase; ist der Anteil zu hoch, leidet die Qualität, ist der Anteil eher gering, wird die Wachstumsrate unwirtschaftlich. Anteile um 0,5 % bis 1 % (bezogen auf das Volumen) von Methan in der Gasphase haben sich als günstig herausgestellt.

5

Der Zusatz von Trimethylborat führt nicht nur zur Dotierung mit Bor, sondern auch zu einer weiteren Kohlenstoffquelle, was zu berücksichtigen ist.

10 Der Prozeßdruck wird auf 5 bis 50 hPa eingestellt, kann in bestimmten Fällen aber auch bis zu 300 hPa betragen.

Die erzielte Dicke der Beschichtung mit dem auf diese Weise dotierten Diamant liegt zwischen 2 und 50 µm. Die Dotierung mit Bor in der Diamantschicht liegt 15 zwischen 10 ppm und 10 000 ppm, kann also bis zu 1 % betragen, wird aber im Regelfall deutlich darunter liegen.

Die Karburierung kann auch in einer Alternative integriert in das Gasphasenabscheideverfahren erfolgen:

20

Bei der Beschichtung des Grundkörpermetalls ohne vorherige separate Karburierung entsteht aufgrund der Anwesenheit von Methan und gegebenenfalls Trimethylborat in der Gasphase aufgrund chemischer Reaktionen ebenfalls Metallkarbid, bis durch die gleichzeitige Abscheidung von 25 Diamant und damit Isolierung der vorhandenen Metalloberfläche gegenüber dem Methan und dem Trimethylborat diese chemische Reaktion beendet wird.

Eine gezieltere Steuerung des Prozesses ist bei separater Karburierung möglich, durch gezielte Prozeßsteuerung können auch Mischformen beider Alternativen eingesetzt werden.

30

Ein Einsatzgebiet ist die elektrochemische Aufbereitung und Behandlung von Trinkwasser. Dabei werden organische Keime durch Chlor und Sauerstoff zerstört. Der im Trinkwasser gelöste Kalk fällt auf der Kathode aus. Um ihn abzusprengen, wird die Elektrolysezelle umgepolzt. Die frühere Anode ist dann immer 5 wieder für eine gewisse Zeit kathodisch polarisiert. Herkömmliche Elektroden werden bei diesem Vorgang schneller verbraucht als bei alleiniger anodischer Belastung.

Die Abtragsraten von Anoden mit Platin- oder mit Mischoxidbeschichtung nehmen 10 mit der Stromdichte merklich zu. Anoden mit Diamantbeschichtung haben in Versuchen bei hohen Stromdichten Standzeiten erreicht, bei denen andere Anoden bereits zerstört waren.

Aufgrund dieser Beobachtung kann erwartet werden, daß diamantbeschichtete 15 Metallanoden nicht nur in Fällen, in denen herkömmliche Titananoden – aus welchen Gründen auch immer – eine schlechte Standzeit haben, eine technisch vorteilhafte Lösung darstellen, sondern auch in Fällen, in denen herkömmliche Anoden nach heutigen Maßstäben eine befriedigende Standzeit besitzen, wegen einer längeren Standzeit den Anwendern Kostenvorteile bringen.

20

Im folgenden wird anhand der Zeichnung ein Ausführungsbeispiel für eine erfundungsgemäße Elektrode erläutert. Es zeigen:

25

Figur 1 einen Querschnitt durch eine Elektrode; und

Figur 2 ein Zyklovoltammogramm einer Elektrode mit einer Schicht aus Diamant gemäß der vorliegenden Erfindung.

In der **Figur 1** sind die Größenverhältnisse nicht maßstabsgetreu, sie ist rein 30 schematisch. Es ist auch zu berücksichtigen, daß der Gesamtaufbau derartiger Elektroden häufig in Streckmetallform oder auch anderen Ausbildungen erfolgen kann, hier ist der Einfachheit halber ein zylindrischer Aufbau gewählt worden.

Elektroden werden im Regelfall als Anoden eingesetzt, häufig spricht man daher auch generell von "Anoden".

Zu erkennen ist der innere Kern 1 der Elektrode, der beispielsweise aus Kupfer 5 oder Aluminium bestehen kann.

Er ist von einer Hülle 2 aus einem selbst passivierenden Metall, beispielsweise aus Titan, umgeben.

10 Der Kern 1 und die Hülle 2 bilden zusammen den Grundkörper 1, 2. Um den Grundkörper 1, 2 (also aufgelegt auf die Hülle 2) ist die Schicht 3 aus elektrisch leitfähigem, dotiertem Diamant dargestellt.

15 Am Interface zwischen dem Grundkörper 1, 2 also außen auf der Hülle 2 unterhalb der Schicht 3 aus Diamant befindet sich eine karburierte Metallschicht 4. Besteht wie in diesem Beispiel die Hülle 2 aus Titan, würde es sich also um Titankarbid (TiC) handeln. Die elektrisch leitende Schicht 3 aus Diamant besitzt einen spezifischen Widerstand zwischen 0,01 Ωcm und 10 Ωcm.

20 Sie ist direkt auf dem Grundkörper 1, 2 elektrochemisch stabil abgeschieden. Der Grundkörper 1, 2 kann nicht nur aus einem metallischem Material (Niob, Tantal, Titan, Wolfram, Zirkon), sondern auch aus graphitischem Material oder aus keramischem Material (Silizium, Siliziumkarbit, Siliziumnitrit, sisic) bestehen. Der Grundkörper 1, 2 kann eine Platte sein, es kann sich aber auch um ein Streckmetall handeln. Die Flächen können 50 cm x 60 cm groß sein, aber auch 25 noch größere Flächen sind denkbar.

In der **Figur 2** ist ein unerwartetes Verhalten von Elektroden anhand eines Zyklovoltammogramms dargestellt. Nach rechts ist das Potential gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode (SHE) in Volt aufgetragen, nach oben die Stromdichte in A/cm². Die bei der Aufnahme dieses Zyklovoltammogramms herrschende Temperatur betrug 25 °C, die Gegenelektrode bestand aus Platin 30 und als Elektrolyt wurde ein N H₂SO₄ eingesetzt. Die Meßgeschwindigkeit betrug 200 mV/s.

Das Zyklovoltammogramm zeigt in der durchgezogenen Linie das Verhalten einer Diamantelektrode, nachdem sie vorpolarisiert worden ist. Hier hat es also eine oxidative Vorbehandlung gegeben, beispielsweise durch das Anlegen einer sehr hohen Spannung über einen längeren Zeitraum.

5

Die anderen unterschiedlich punktierten Linien zeigen das Verhalten der erfundungsgemäßen Diamantelektrode ohne eine solche Vorpolarisierung. Bereits beim ersten Zyklus zeigt sich im Bereich um etwa 2,2 V ein kleines Maximum beziehungsweise ein Wendepunkt bei etwa 2,35 V. Dieses Maximum deutet auf 10 ein elektrochemische Reaktion hin. Erst bei noch höherer Spannung tritt das erwartete Maximum an Stromdichte durch die zunehmende Sauerstoffentwicklung ein.

Läßt man die gleiche Elektrode jetzt einen weiteren Zyklus durchlaufen, so wird 15 das Maximum bei etwa 2,2 V schon sehr deutlich und das anschließende Minimum bei 2,4 V ist klar erkennbar.

Dieser Trend setzt sich mit weiteren Zyklen fort. Er wird am stärksten im 6. Zyklus, wobei sich das Maximum hier zu etwa 2,4 V hinverschoben hat und auch das anschließende Minimum jetzt bei einem höheren Spannungswert von 20 etwa 2,65 V eintritt.

Bei noch weiteren Zyklen nimmt die Größe des Maximums dann wieder deutlich ab. Dargestellt ist noch die Kurve für den 10. Zyklus. Das Maximum verschiebt sich weiter zu höheren Spannungswerten, nimmt aber in seiner Höhe ab. Auch 25 das anschließende Minimum verschiebt sich zu höheren Spannungswerten. Diese Tendenz setzt sich bei weiteren, hier in der Figur nicht mehr dargestellten Zyklen fort.

Die nicht reversible, elektrochemische Reaktion nimmt also mit jedem Zyklus 30 zunächst an Intensität zu, um dann wieder abzunehmen. Letztlich ist die durchgezogene schwarze Linie zugleich eine tendenzielle Entwicklung, die auch bei weiteren Zyklen dann als Grenzwert angestrebt wird.

Es ist wiederum deutlich zu erkennen, daß die elektrochemische Reaktion nach der Vorpolarisierung nur noch mit geringer Intensität abläuft. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die Bildung von sehr reaktiven Sauerstoffverbindungen.

5 Diese Reaktion findet auch an anderen Elektrodenmaterialien statt, allerdings nur unter gleichzeitiger Bildung von Sauerstoff und somit mit deutlich niedrigerer Effizienz.

In der Praxis wird man das Potential den Elektroden nicht in Form eines oder 10 mehrerer Zyklen zuführen, da dieses sehr aufwendig ist. Mit Hilfe dieser Zyklen kann man jedoch für einen bestimmten Elektrodentyp sehr präzise ermitteln, bei welcher zugeführten Ladung sie am effektivsten arbeitet, daß heißt, ab welcher Ladung die Effektivität wieder abnimmt.

15 Genau betrachtet handelt es sich hier um die Ladung pro Flächeneinheit der Elektrodenoberfläche. Bei unterschiedlichen Elektrodentypen variiert jedoch die optimale Ladungsmenge pro Flächeneinheit. Dies liegt daran, daß die Oberflächenstruktur, also beispielsweise die Kristallorientierung oder auch die Form der Elektrode diesen maximalen Bereich beeinflussen.

20 Ist jedoch für einen bestimmten Elektrodentyp durch Durchlaufen mehrerer Zyklen dieser Ladungsgehalt experimentell bestimmt, kann bei weiteren Elektroden des gleichen Typs die Ladung gezielt zugeführt werden, also nicht in mehreren Zyklen, sondern durch entsprechende zeitliche Beaufschlagung einer 25 jeden Elektrode eben mit dieser Ladung.

Experimentell hat sich herausgestellt, daß der optimale Bereich bei ungefähr 0,1 Coulomb pro Quadratzentimeter, also $0,1 \text{ C/cm}^2$, liegt.

30 Der Hintergrund dieses unerwarteten und bisher in Veröffentlichungen noch nicht berichteten Effekts liegt vermutlich darin, daß diese Ladungszufuhr die Bildung von OH-Gruppen auf der Kristalloberfläche fördert, die anschließend die Effektivität der Elektrode steigern.

Wird mehr Ladung als zur maximalen Effektivität zugeführt, beginnen diese OH-Gruppen möglicherweise miteinander zu reagieren und dadurch die Effektivität wieder nach Erreichen des Maximums herabzusetzen.

5 Aus dieser Untersuchung wird deutlich, daß die übliche Vorpolarisation für die Erzeugung solcher reaktiver Sauerstoffkomponenten extrem nachteilig ist.

Solange jedoch an einer Diamantelektrode kein Potential angelegt wird, bei dem sich Sauerstoff bildet, bleiben die Elektroden für die Herstellung dieser reaktiven 10 Verbindungen stabil. Dieser Effekt wird erfindungsgemäß ausgenutzt, indem der Betrieb gerade bei einem Potential stattfindet, das diese Sauerstoffbildung vermeidet.

Erst wenn noch höhere Potentiale beziehungsweise die übliche, für den Fachmann naheliegende Sauerstoffentwicklung eingestellt wird, verlieren die erfindungsgemäßen Elektroden mit der Schicht aus Diamant ihre hohe Effizienz und werden dann mit anderen, herkömmlichen Materialien vergleichbar.

Diese Eigenschaften gelten allgemein für die oxidativen Eigenschaften der 20 Elektroden mit einer Schicht aus Diamant, und zwar unabhängig von dem betrachteten Redoxsystem.

In weiteren Untersuchungen auch mit anderen Elektrolyten konnte ebenfalls gezeigt werden, daß derartige reaktive Sauerstoffverbindungen gebildet werden. So wurde zum Beispiel als Elektrolyt Natronlauge NaOH mit Erfolg 25 eingesetzt.

Auch in dem alkalischen Elektrolyten fand eine intensive Bildung reaktiver Sauerstoffspezies vor der eigentlichen Sauerstoffentwicklung statt.

30 Mit den erfindungsgemäßen Elektroden läßt sich somit unter Berücksichtigung der speziellen Potentialbereiches ein sehr effizientes Verfahren durchführen.

Dieses Verfahren steht zum Beispiel für die Entkeimung von Trinkwasser zur Verfügung. Es kann aber auch für die Abwasserreinigung eingesetzt werden.

Je nach der betrachteten Umgebung hinsichtlich des pH-Bereiches und der An-

5 wesenheit von Ionen, beispielsweise von Chloridionen oder Sulfationen, können sehr starke Oxidationsmittel wie beispielsweise Ozon oder Peroxoverbindungen gebildet werden, beispielsweise Peroxodisulfat, Perchlorat, Wasserstoffperoxid und andere. Mit diesen starken Oxidationsmitteln können dann die Keime, Bak-
terien und Viren oder auch organische Verbindung zuverlässig zerstört werden.

10 Das Trinkwasser ist damit effektiv und zuverlässig entkeimt. Im Abwasser kön-
nen die unerwünschten Verbindungen auf diese Weise zerstört werden und eine Weiterbehandlung ist möglich.

Unter den beschriebenen Bedingungen sind die erfindungsgemäßen Elektroden

15 mit einer Schicht aus Diamant auch extrem stabil. Selbst nach einigen
 1000 AhCM^{-1} konnte keine Veränderung der Elektrode nachgewiesen werden.

Typischerweise würde eine Zelle zur Aufbereitung des Wassers aus einem Elektrostapel bestehen, bei dem es sich je nach der Zusammensetzung des zu

20 behandelnden Wassers (Dichte an Partikeln oder anderen Fremdstoffen, Strö-
mungsgeschwindigkeit u. ä.) um Platten oder Streckmetalle handeln kann, und der entweder abwechselnd elektrisch kontaktiert oder bipolar aufgebaut wird, so daß nur die beiden äußeren Elektroden kontaktiert werden müssen. Für den Betrieb muß das zu verwendende Potentialfenster dann an die überwiegend

25 vorherrschenden Bedingungen (pH und Zusammensetzung) angepaßt werden.

Anwendungen können die Desinfektionen von Trinkwasser beziehungsweise die Erhaltung der Keimfreiheit in Leitungssystemen in großen Komplexen wie Krankenhäuser, Hotels, Heimen und Schwimmbädern, die Abwasseraufbereitung in

30 industriellen Anlagen beziehungsweise die Behandlung von besonders schwer belasteten oder mit schwer zerstörbaren organischen Verbindungen belasteten

Abwässern sowie die zuverlässige Entkeimung beispielsweise von Klimaanlagen sein.

Es entsteht ein System zur Wasserentkeimung und – desinfektion unter Verwendung von Diamantelektroden, die in dem Potentialbereich vor der Sauerstoffentwicklung betrieben werden, durch Bildung von Ozon oder Peroxoverbindungen.

Außerdem wird ein System zur Reinigung von organischen Komponenten in Abwässern möglich, beispielsweise zur Reinigung von Schmierstoffen aus Bearbeitungsbetrieben, allgemein von organischen Resten aus der chemischen, pharmazeutischen und kosmetischen Industrie; von organischen Zusätzen in galvanischen Abfällen.

Schließlich ergibt sich ein System zur Oxidation und damit zur Zerstörung von anorganischen Verbindungen wie Zyanid in Abwässern.

Möglich werden außerdem Behandlungen von Bädern, die mit organischen Additiven arbeiten, beispielsweise zu Reinigungszwecken in der fertigungstechnischen Industrie. Sind diese Zusätze verbraucht, mußte bisher das komplette Bad ausgewechselt werden, alternativ konnte noch eine Filterung mit Aktivkohle in Betracht kommen, ein teurerer, langsamer Prozeß.

Erfindungsgemäß werden die Additive beziehungsweise ihre Reste jetzt durch die Elektroden gezielt zerstört. Nur diese Additive müssen dann neu in gewünschter Menge zugegeben werden.

Bezugszeichenliste

1, 2 Grundkörper

5

C1 erster Zyklus

C2 zweiter Zyklus

C6 sechster Zyklus

C10 zehnter Zyklus

10 CP Zyklus nach voller Polarisation

Schutzansprüche

1. Anordnung zur anodischen Oxidation von wässrigen Lösungen, insbesondere
5 zur Wasseraufbereitung, Abwasserbehandlung und Bäderaufbereitung, mit
einer Elektrode, an die eine Spannung gelegt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Elektrode eine Schicht (3) aus Diamant auf einem Grundkörper
(1, 2) aufweist und
- 10 daß die Spannung an der Elektrode während des Betriebs ständig unterhalb
des Potentialbereichs liegt, bei dem eine größere Sauerstoffentwicklung an
der Elektrode erfolgt.
2. Anordnung nach Anspruch 1,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Spannung an der Elektrode während des Betriebs gerade in dem
Potentialbereich liegt, bei dem eine Sauerstoffentwicklung beginnt.
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Elektrode nicht vorpolarisiert, aber durch eine Vorbehandlung mit
einer Ladung von 0,01 bis 1 C/cm² Elektrodenoberfläche vor der
Erstinbetriebnahme in den Potentialbereich versehen worden ist.
- 25 4. Anordnung nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Vorbehandlung mit einer Ladung von 0,05 bis 0,2 C/cm²,
insbesondere von 0,1 C/cm² Elektrodenoberfläche erfolgt.
- 30 5. Elektrode für eine Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine großflächige Schicht (3) aus dotiertem Diamant auf einem
Grundkörper (1, 2) aufweist.

DE 299 16 126 U1

6. Elektrode nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Grundkörper (1, 2) unterhalb der Schicht (3) aus Diamant ein selbst
5 passivierendes Metall, insbesondere Titan, Niob, Tantal, Zirkon, Wolfram
oder eine Legierung mit mindestens einem dieser Metalle, oder aber Silizium
Si, Siliziumcarbid SiC, siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid SiSiC oder
siliziumbasierte Keramiken aufweist.
- 10 7. Elektrode nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen dem Grundkörper (1, 2) und der Schicht (3) aus Diamant eine
haftvermittelnde und während der Elektrolyse oxidationsstabile Zwischen-
schicht (4) vorgesehen ist, insbesondere eine Metallcarbidschicht.
- 15 8. Elektrode nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Grundkörper (1, 2) einen Kern (1) aus einem leitfähigen Material
besitzt, der von einer Hülle (2) aus dem selbst passivierenden Metall umge-
20 ben ist.
9. Elektrode nach einem der Ansprüche 5 bis 8
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schicht (3) aus Diamant mit Bor dotiert ist, wobei bevorzugt die
25 Dotierung der Schicht (13) aus Diamant mit Bor in dem Bereich zwischen
10 ppm und 10.000 ppm liegt.
10. Elektrode nach einem der Ansprüche 5 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß der Grundkörper (1, 2) als Streckmetall ausgebildet ist.

11. Elektrode nach einem der Ansprüche 5 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie nicht vorpolarisiert ist, aber durch eine Vorbehandlung mit einer
Ladung von 0,01 bis 1 C/cm² Elektrodenoberfläche vor der
5 Erstinbetriebnahme in den Potentialbereich versehen worden ist,
insbesondere eine Vorbehandlung mit einer Ladung von 0,05 bis 0,2 C/cm²,
insbesondere von 0,1 C/cm² Elektrodenoberfläche erfolgt.

17.09.96

112

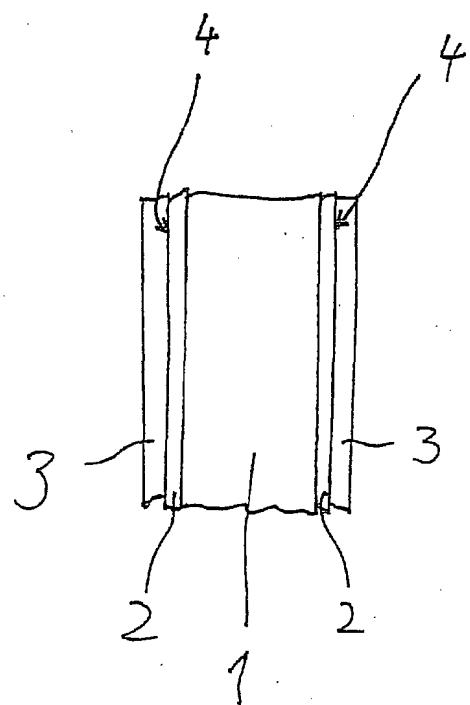


FIG. 1

DE 299 16 126 U1

17.09.99

2 / 2

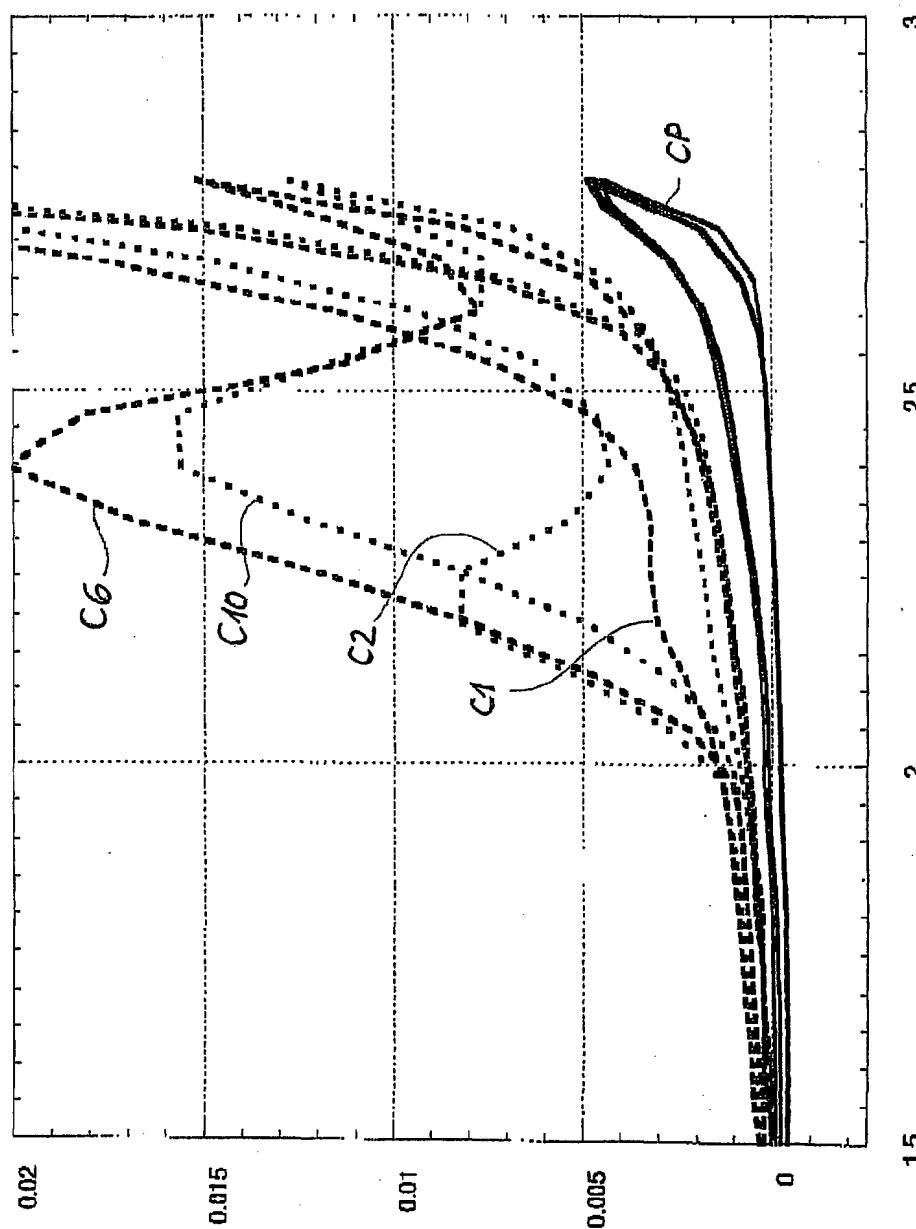


FIG. 2

DE 299 16 126 U1